ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1893-1894. *N° 5.*

Note sur quelques nouveaux Sels d'Amides

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le Jeudi 28 Juin 1894

PAR

Jules-Léon TOPIN

Né à Vervins (Aisne), le 15 Novembre 1868

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS, EN 1891, 1892 ET 1893.
2me PRIX BOIGNET EN 1892.

JURY : MM. JUNGFLEISCH, Président.
MOISSAN, Professeur.
BÉHAL, Agrégé.

PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE
4, Rue Antoine-Dubois, 4

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1893-1894. — *N° 5.*

Note sur quelques nouveaux Sels d'Amides

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le Jeudi 28 Juin 1894

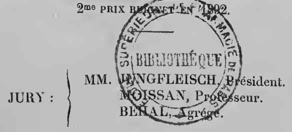
PAR

Jules-Léon TOPIN

Né à Vervins (Aisne), le 15 Novembre 1868

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS, EN 1891, 1892 ET 1893.

2me PRIX BUIGNET EN 1892.



JURY : MM. JUNGFLEISCH, Président.
MOISSAN, Professeur.
BÉHAL, Agrégé.

PARIS

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

4, Rue Antoine-Dubois, 4

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I......	Zoologie.
PLANCHON, ✻, ✪ I..........	Matière médicale.
RICHE, O ✻, ✪ I..............	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I........	Chimie organique.
LE ROUX, ✻, ✪ I............	Physique.
BOURGOIN, O ✻, ✪ I .... / BOURQUELOT, ✪, A, *agrégé, chargé de cours*..........	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT, ✪ I..........	Hydrologie et minéralogie.
MARCHAND, ✪ I..............	Cryptogamie.
PRUNIER, ✪ I...............	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, ✻, ✪ I..................	Toxicologie.
GUIGNARD, ✪ I..............	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I. *agrégé*.....................	Chimie analytique. *(Cours complémentaire).*

Directeur et professeur honoraires : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
Professeur honoraire: M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✪ .

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ I.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I.
LEIDIÉ, ✪ A.
GAUTIER.

MM. BOUVIER, ✪ A.
BOURQUELOT, ✪ A.
BÉHAL.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. OUVRARD, ✪ A.........	Chimie générale.
LEXTREIT, ✪ A........	Chimie analytique.
RADAIS.................	Micrographie.
QUESNEVILLE, ✪ A...	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ✪ A.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR JUNGFLEISCH

Respectueux hommage de vive gratitude
J. TOPIN.

NOTE

SUR QUELQUES NOUVEAUX SELS D'AMIDES

INTRODUCTION

La distinction que l'on établit d'ordinaire entre les amides et les amines n'est pas aussi tranchée que les définitions classiques pourraient donner à le penser ; aussi m'a-t-il semblé intéressant de déterminer les limites dans lesquelles l'union de radicaux acides avec la molécule ammoniacale amoindrit ou fait disparaître les propriétés basiques de cette ammoniaque.

J'ai été conduit ainsi à rechercher jusqu'à quel point les amides conservent encore la faculté de se combiner aux acides pour former des sels.

Déjà quelques sels d'amides ont été décrits, mais leur nombre est fort limité.

Les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet ont été faites à l'Ecole de Pharmacie, au laboratoire de M. Jungfleisch. Je suis heureux de profiter de cette occasion pour remercier ce Maître bienveillant des conseils et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, et du soin qu'il a pris à me guider dans ces travaux.

PLAN

Je ferai tout d'abord l'historique du sujet.

J'indiquerai ensuite les difficultés qu'il m'a fallu tourner, les méthodes de préparation qui en ont été la conséquence immédiate, ainsi que les procédés d'analyse auxquels j'ai eu recours.

Je décrirai enfin les différents sels que j'ai obtenus et quelques-unes de leurs propriétés.

J'ai commencé ce travail par l'étude de quelques sels d'acétamide et d'un sel d'oxamide, puis j'ai continué mes recherches dans cette voie en prenant, cette fois, un alcalamide, le phénylacétamide, acétanilide ou antifébrine. C'est en suivant cet ordre que je décrirai les sels que j'ai obtenus.

J'ai l'avantage de pouvoir ajouter à mes descriptions les déterminations cristallographiques de la plupart des combinaisons obtenues.

Je les dois à M. Wyrouboff, et je suis heureux d'adresser ici mes respectueux remerciements à ce savant cristallographe pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu me faire profiter de sa grande habileté.

Historique

C'est en 1857, dix ans après que Malaguti, Dumas et Leblanc eurent découvert l'acétamide, que M. Strecker publia les recherches qu'il venait de faire sur la conduite de ce corps en présence des acides. Il a obtenu successivement le chlorhydrate et l'azotate, en opérant de manières toutes différentes et qu'il expose ainsi (1) :

« L'acétamide peut former avec les acides des combinai-
» sons définies analogues à celles que fournit l'urée elle-même.
» J'ai obtenu un chlorhydrate d'acétamide dans les circons-
» tances suivantes : Du chloroxyde de phosphore ayant été
» ajouté à de l'acétamide fondu, les deux liquides se sont
» mélangés en dégageant de la chaleur, et par refroidissement
» le mélange s'est pris en masse. La substance ainsi formée
» paraît être une combinaison d'acétamide avec le chloroxyde.
» Lorsqu'on y ajoute de l'alcool, elle se décompose avec
» formation d'éther phosphorique et d'acide chlorhydrique
» qui s'unit à l'acétamide. Par le refroidissement, ou mieux
» encore par l'addition d'éther, cette dernière combinaison se
» précipite sous la forme d'aiguilles incolores.

» On obtient ce chlorhydrate plus facilement encore en
» faisant arriver du gaz chlorhydrique dans une solution
» d'acétamide dans l'alcool éthéré. La liqueur se prend en
» une masse de cristaux. On les lave à l'éther et on les dissout
» dans l'alcool. En ajoutant de l'éther à cette solution, le

(1) Strecker. Annalen der Chemie und pharmacie. Tome CIII page 321, (septembre 1857).

» chlorhydrate d'acétamide se dépose sous la forme de longs » cristaux. Il renferme HCl, 2 $C^4H^5AzO^2$.

» Lorsqu'on dissout l'acétamide dans l'acide azotique froid » et dilué et qu'on abandonne la solution à l'évaporation » spontanée, il se forme des cristaux incolores de nitrate » d'acétamide $C^4H^5AzO^2$, AzO^6H ».

En 1877, MM. Pinner et Klein (1) obtinrent le même chlorhydrate que M. Strecker en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'acétonitrile additionné de la quantité d'eau théorique.

En 1883, M. Franchimont (2) indique un mode de préparation de l'azotate d'acétamide différent de celui de M. Strecker.

« On ajoute, dit-il, à une solution d'acétamide dans le chlo» roforme, la quantité calculée d'acide azotique de 1,48. » L'azotate se précipite alors sous forme de paillettes nacrées».

D'autre part, M. André (3), en 1886, décrit les chlorures doubles que forme l'acétamide avec quelques métaux : le cuivre, le mercure, le cadmium, le nickel et le cobalt.

Enfin, pour l'acétanilide, un seul sel a été préparé à ce jour par MM. Nölting et Weingärtner (4) en faisant passer un courant d'HCl gazeux dans une solution acétonique d'acétanilide. On voit que c'est un procédé qui rappelle en tous points celui que M. Strecker a mis en usage pour préparer le chlorhydrate d'acétamide. Le résultat est lui-même tout à fait comparable puisque là encore on obtient un sel basique HCl, 2 $C^{16}H^9AzO^2$.

En résumé, on voit que les sels d'amides qui ont été décrits sont en très petit nombre.

(1) Pinner und Klein. — Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 10-p. 1896 (année 1877).

(2) Franchimont.— Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1883, 2, p. 340.

(3) André. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 102-115.

(4) Nolting und Weingärtner.— Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18-p. 1340. (Année 1885).

Méthodes de préparation

1. Avant d'indiquer quels sont les moyens que j'ai employés pour préparer les composés décrits plus loin, je dois rappeler certaines propriétés des amides qui créent aux recherches de ce genre des difficultés spéciales.

En premier lieu, je citerai la facilité avec laquelle les amides et les alcalamides s'hydratent pour régénérer le sel correspondant.

Dans la préparation des sels d'amides, il faut donc opérer de manière à éviter autant que possible cette fixation d'eau.

D'autre part, la chaleur active beaucoup l'hydratation des amides. On ne devra donc pas chauffer les solutions ou du moins ne le faire qu'avec les plus grandes précautions.

Enfin la même réaction a lieu avec plus d'énergie encore lorsque les liqueurs contiennent des agents hydratants comme les acides ou les alcalis. Seulement, dans ce cas, au lieu du sel ammoniacal de l'acide dont le radical est contenu dans l'amide, on obtient les produits de décomposition de ce sel par les réactifs employés.

Ces propriétés ne vont pas sans compliquer beaucoup les recherches faites sur les sels d'amides ; et ceux-ci se produisent accompagnés, presque toujours, de leurs produits de destruction.

2. En tenant compte de l'ensemble de ces faits, voici comment j'opère d'ordinaire :

Je mets en présence, dans un dissolvant commun, les quantités calculées d'amide et d'acide pour obtenir les différents sels que je veux préparer. J'abandonne la solution à l'évaporation spontanée à froid, et je recueille les cristaux au fur et à mesure de leur formation.

3. Dans mes premiers essais, j'ai employé l'eau comme dissolvant.

Avec l'oxamide qui est stable dans ces conditions, j'ai pu recueillir jusqu'au bout le sel cherché.

Dans les mêmes conditions, l'acétamide s'hydrate lentement : il semble que le sel est en partie dissocié par l'eau. Au début, on peut recueillir des cristaux du sel d'acétamide, mais au bout de quelque temps l'on perçoit dans la solution l'odeur d'acide acétique et bientôt les cristaux du sel d'amide se trouvent souillés de sels ammoniacaux.

On peut s'expliquer la formation de ces derniers en admettant, ainsi que je viens de le dire, que l'eau dissocie partiellement le sel d'amide. Une partie de l'acétamide s'hydrate et se transforme en acétate d'ammoniaque ; mais aussitôt l'acide qui se trouve alors en excès par le fait de la transformation d'une partie de l'amide, réagit sur le produit de l'hydratation et fournit un sel ammoniacal. Celui-ci cristallise dès que l'évaporation est devenue suffisante.

On peut profiter de ce que l'hydratation des amides en milieu aqueux et acide tout à la fois n'est pas immédiate. Il est possible, en fractionnant souvent les cristallisations, de recueillir une certaine quantité de sel cherché. Mais cette méthode exige une surveillance attentive ; de plus le rende-

ment est toujours faible, même en employant le moins d'eau possible pour arriver plus rapidement à cristallisation.

4. Afin d'activer l'évaporation et par suite de diminuer les chances d'hydratation en arrivant plus vite à saturation de la liqueur, j'ai opéré dans le vide sec, mais je n'ai pas trouvé de bien grands avantages à cette modification.

5. J'ai obtenu des résultats beaucoup plus satisfaisants en employant des liqueurs alcooliques prises à divers titres. C'est l'alcool fort qui m'a donné le plus souvent les meilleurs résultats et c'est à lui que j'ai eu le plus fréquemment recours.

Il faut alors, il est vrai, un peu plus de dissolvant que lorsqu'on emploie l'eau pour dissoudre les mêmes quantités de substances employées, mais en revanche il y a beaucoup moins de chances d'hydratation. L'alcool fort est en effet lui-même assez avide d'eau, et de plus la tension de vapeur de l'alcool étant plus grande que celle de l'eau à une même température, l'évaporation se fait rapidement : le sel d'amide se dépose en plus grande quantité, avant que l'hydratation de l'amide ne soit devenue gênante.

Je ne ferai que signaler sans m'y arrêter l'action de l'acide sur l'alcool. Dans les conditions où j'opère, c'est-à-dire à froid, et alors que l'acide est en présence d'un amide, l'éthérification est lente, et son action peut être négligée.

6. Enfin, dans la préparation des bromhydrates, j'emploie un procédé tout-à-fait différent. En principe, cette méthode consiste à mettre en présence l'acide et l'amide dans un dissolvant commun qui ne dissout pas le sel, lequel dès lors se précipite : Je fais passer un courant de gaz bromhydrique pur dans une solution éthéro-alcoolique de l'amide dont je cherche le bromhydrate. Ce mode opératoire exige des précautions toutes spéciales. Je les indiquerai en détail à propos de la préparation du bromhydrate d'acétamide.

7. Pour préparer l'oxalate et le picrate d'acétamide, j'ai employé, outre la solution dans l'eau ou l'alcool, un procédé différent pour chacun d'eux. On les trouvera décrits tout au long un peu plus loin.

Méthodes d'analyse

1. J'ai rappelé précédemment la facilité avec laquelle les amides s'hydratent pour régénérer le sel ammoniacal dont ils dérivent.

Lorsqu'on opère à chaud et en présence d'une base fixe, l'amide est encore décomposé par hydratation, mais beaucoup plus rapidement: il se fait ainsi un sel alcalin, et l'ammoniaque produite se dégage.

Lorsqu'on vient à mettre en présence un alcali fixe et un sel d'amide, il y a décomposition du sel: l'alcali ajouté déplace l'amide qui devient libre. Puis, si l'alcali est en excès, il dédouble alors l'amide et met l'ammoniaque en liberté.

$$\underset{\text{Tartrate neutre d'acétamide}}{C^8H^6O^{12},2C^4H^5AzO^2} + \underset{\text{Soude}}{4\,NaO,HO} = \underset{\text{Tart. n. de soude}}{C^8H^4Na^2O^{12}} + \underset{\text{Acétate de soude}}{2\,C^4H^3NaO^4} + \underset{\text{Ammoniaque}}{2AzH^3} + \underset{\text{Eau}}{4\,HO}$$

Avec les sels d'alcalamide, il se produit une réaction tout à fait analogue.

$$\underset{\text{Tartrate neutre d'acétanilide}}{C^8H^6O^{12},2C^{16}H^9AzO^2} + \underset{\text{Soude}}{4\,NaO,HO} = \underset{\text{Tart. n. de soude}}{C^8H^4Na^2O^{12}} + \underset{\text{Acétate de soude}}{2\,C^4H^3NaO^4} + \underset{\text{Aniline}}{2C^{12}H^7Az} + \underset{\text{Eau}}{4HO}$$

La méthode qui m'a servi pour faire l'analyse des sels d'acétamide et d'oxamide est précisément basée sur ces actions de décomposition et d'hydratation qu'exercent sur ceux-ci, à chaud, les alcalis fixes ajoutés en excès.

En traitant à l'ébullition un poids donné d'un sel d'amide proprement dit par un volume connu de soude titrée, volume tel que la soude soit en excès, le sel est détruit, il se fait deux sels de soude et l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque.

Cette dernière est dosée après l'avoir recueillie dans un volume mesuré d'acide sulfurique titré.

Dans la même opération, les deux acides provenant de la destruction du sel d'amide ont neutralisé une partie de la soude, dont on détermine le poids, en dosant l'excès d'alcali non combiné. Le poids moléculaire de chacun des deux acides étant connu pour le sel analysé, on peut en déduire par le calcul la quantité d'acide qui était primitivement combinée à l'amide.

On voit que par ce moyen on peut doser d'une façon à la fois rapide et sûre les quantités respectives d'acide et d'amide. Ce double résultat peut être obtenu dans chaque analyse sur une seule prise d'essai. Il suffit pour cela d'opérer dans un appareil distillatoire.

2. En pratique, je me sers avec avantage de l'appareil de M. Schlœsing. Dans le ballon, j'introduis un volume mesuré d'une solution de soude dans laquelle j'ai ajouté de l'hydrate de baryte afin d'éviter la carbonatation de la soude et j'ai titré avec soin cette solution avant chaque série d'essais au moyen d'une solution type d'acide sulfurique.

Dans le ballon contenant la soude, j'introduis rapidement la prise d'essai contenue dans un peu de papier à filtrer, je ferme aussitôt l'appareil puis je chauffe doucement jusqu'à ébullition tranquille et maintiens celle-ci environ une heure et demie.

Je reçois l'ammoniaque dans l'acide sulfurique titré et

je n'arrête l'opération qu'après avoir bien constaté que les dernières gouttes de la liqueur distillée ont cessé d'être alcalines : Ce résultat est obtenu après une heure et demie environ d'ébullition.

Pour me conformer aux indications données sur l'appareil de M. Schlœsing, j'opère chaque fois sur une prise d'essai telle que la quantité d'ammoniaque, indiquée par un premier essai approximatif, soit de 40 à 50 milligrammes.

Je dose l'ammoniaque distillée en déterminant par un essai acidimétrique l'excès de SO^4H, dans lequel je l'ai recueillie et, d'autre part, l'acidité totale en titrant l'excès d'alcali ajouté dans le ballon à la prise d'essai.

Pour les sels d'acétanilide, le dédoublement se fait bien d'une manière analogue, avec production d'aniline et de deux sels alcalins :

$$HBr, 2\,C^{16}H^9AzO^2 + 3\,NaOHO = NaBr + 2\,C^4H^3NaO^4 + 2\,C^{12}H^7Az + 2\,HO$$

Bromhydrate basique d'acétanilide	Soude	Bromure de sodium	Acétate de soude	Aniline	Eau

Mais l'aniline n'agit pas sur les réactifs colorés, de sorte que le procédé analytique précédent ne permet pas de déterminer l'azote dans les sels de phénylacétamide.

J'ai eu recours alors à la méthode ordinaire de l'analyse élémentaire. J'ai dosé d'une part le carbone et l'hydrogène, respectivement à l'état d'acide carbonique et d'eau, par combustion au moyen de l'oxyde de cuivre. D'autre part j'ai déterminé la proportion d'azote par la méthode de Dumas modifiée, en me servant, pour recueillir le gaz, de l'appareil de MM. Knopp et Wagner.

Pour le bromhydrate qui n'est pas coloré, j'ai mis à profit, comme contrôle, ce fait que l'acétanilide est neutre au tournesol et à la phtaléine du phénol et j'ai pu ainsi doser directement par un simple essai acidimétrique, l'acide combiné à l'acétanilide.

I

Sels d'acétamide

---

1. — Bromhydrate basique d'acétamide.

$HBr,2C^4H^5AzO^2 = 199$

Préparation. — Pour obtenir le bromhydrate d'acétamide, j'emploie une méthode analogue à celle qui a servi à M. Strecker pour préparer le chlorhydrate (1) :

Je dissous l'acétamide dans une liqueur formée par le mélange à parties égales d'alcool et d'éther, puis je fais passer un courant de gaz acide bromhydrique pur. La solution se sature de gaz, et bientôt apparaissent de petites aiguilles incolores qui ne tardent pas à croître et à se greffer les unes sur les autres en longues houppes très fragiles.

Pour la préparation du gaz HBr je me sers du procédé indiqué récemment par M. Léger (2), procédé tout à fait remarquable à la fois par la pureté du gaz obtenu et par la grande facilité avec laquelle il permet de régler le dégagement gazeux.

L'acide bromhydrique arrivant dans la solution éthéro-alcoolique d'acétamide y produit bientôt une forte élévation

(1) Strecker. Loco citato.
(2) Léger. Journal de Pharmacie et de Chimie, 15 février 1893, p. 189.

de température due à la réaction du gaz sur le liquide. Il est nécessaire d'éviter ce dégagement de chaleur, car alors en ce milieu fortement acide et chaud, l'acétamide se dédouble et il se forme du bromhydrate d'ammoniaque, en même temps que de l'éther acétique dont on perçoit très nettement l'odeur révélatrice.

Il faut, par conséquent, faire arriver lentement l'acide bromhydrique et plonger le vase qui contient la solution acétamidique dans un récipient où circule un courant d'eau froide.

Analyse. — Dans ce bromhydrate, j'ai dosé d'une part l'ammoniaque et d'autre part l'acidité totale par la méthode que j'ai exposée plus haut. De plus j'ai dosé l'acide bromhydrique à l'état de bromure d'argent par pesée. Les résultats obtenus indiquent nettement que le sel analysé est un bromhydrate basique correspondant au chlorhydrate de même nature obtenu par M. Strecker :

	Trouvé						Théorie
	I	II	III	IV	V	VI	$HBr,2C^4H^5AzO^2$
AzH^3 °/₀ —	16,94	16,98	16,97	»	»	»	17,08
$C^4H^4O^4$ °/₀ —	60,42	60,06	60,20	»	»	»	60,30
HBr °/₀ —	40,788	40,54	40,639	»	»	»	40,70
Br °/₀ —	»	»	»	40,14	40,18	40,17	40,201

Propriétés. — Le bromhydrate d'acétamide cristallise en aiguilles très fragiles, incolores, inodores, de saveur et de réaction acides.

Chauffé, il fond à 139°5, puis ne tarde pas à se détruire.

Les alcalis le décomposent, ainsi que je l'ai indiqué aux généralités, avec production de bromure de sodium, d'acétate de soude, et d'ammoniaque.

Le bromhydrate d'acétamide est très soluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'alcool, mais il est insoluble dans

l'éther : sa solution alcoolique précipite lorsqu'on lui ajoute de l'éther.

2. Iodhydrate d'acétamide.

J'ai essayé de préparer l'iodhydrate d'acétamide en me servant d'un procédé semblable à celui qui m'a fourni le bromhydrate.

J'ai obtenu des cristaux d'apparence cubique, presque incolores, mais se décomposant aussitôt après leur sortie du liquide où ils avaient pris naissance ; ils devenaient ainsi rapidement bruns, puis noirs.

N'ayant pu jusqu'ici les analyser, je ne puis affirmer qu'ils constituent l'iodhydrate d'acétamide.

3. Chloroplatinate d'acétamide.

$PtCl^2$, HCl, $C^4H^5AzO^2 = 265{,}5$

Préparation. — J'ai obtenu le chloroplatinate d'acétamide en mettant en présence des solutions aqueuses de bichlorure de platine et d'acétamide. Au bout de quelques instants, la liqueur s'est troublée et il s'est déposé une poudre d'un jaune orangé, formée de petits cristaux microscopiques paraissant dérivés de l'octaèdre.

Analyse. — A l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé		Théorie
	I	II	$PtCl^2$, HCl, $C^4H^5AzO^2$
AzH^3 o/o..........	6,37	6,39	6,40
Pt o/o...........	37,21	37,32	37,28

L'ammoniaque a été dosée par le procédé de M. Schlœsing et le platine par calcination et pesée du métal.

Propriétés. — Ce sel est peu soluble dans l'eau ; il se dissout un peu moins encore dans l'alcool.

Chauffé, il fond à 225° en se décomposant.

4. Oxalate biacide d'acétamide.

$C^4H^2O^8, C^4H^5AzO^2, C^4H^2O^8 = 239$

Préparation. — En dissolvant dans le moins d'eau possible une molécule d'acide oxalique à 4 HO et une molécule d'acétamide pour obtenir par évaporation de l'oxalate acide d'acétamide, j'ai obtenu d'abord sur les parois du cristallisoir une faible quantité de petits cristaux de cet oxalate puis il s'est bientôt formé au sein du liquide des cristaux courts et brillants assez semblables à ceux du tartrate neutre d'acétamide étudié plus loin.

Analyse. — J'y ai dosé l'ammoniaque par la méthode ordinaire, l'acidité totale par le procédé acidimétrique indirect et d'autre part l'acide oxalique par l'oxalate de chaux, en pesant successivement la chaux vive et le sulfate de chaux que forme celle-ci.

J'ai obtenu les résultats suivants, qui correspondent non pas à l'oxalate acide que je cherchais à préparer, mais à un oxalate biacide, $C^4H^5AzO^2, 2C^4H^2O^8$:

	Trouvé			Théorie
	I.	II.	III.	$C^4H^5AzO^2,2C^4H^2O^8$
AzH^3 °/₀.	»	7.12	7.098	7.11
Acidité totale en $C^4H^4O^4$ °/₀.	125.09	125.45	125.64	125.52
Acide oxalique °/₀	75.07	75.40	75.28	75.31
Acide acétique par différence	25.02	25.09	25.13	25.10

Autres modes de préparation. — En employant l'alcool comme dissolvant, je suis arrivé à un résultat analogue.

J'ai alors préparé ce sel en dissolvant dans l'eau deux molécules d'acide oxalique pour une molécule d'acétamide, et j'en ai recueilli une plus grande quantité.

Un autre procédé, assez défectueux, que j'avais employé antérieurement, m'ayant donné des cristaux de même composition, mais de forme un peu spéciale, je dois l'indiquer ici. On se rappelle que M. Strecker a obtenu l'azotate d'acétamide par simple solution de l'amide dans l'acide nitrique dilué, suivie d'évaporation à l'air libre. Cet azotate est très soluble dans l'eau (1). D'autre part, l'acide oxalique, en présence de l'acide nitrique, se dissout dans une quantité d'eau beaucoup plus faible que celle qui est nécessaire pour dissoudre la même quantité d'acide oxalique pur.

J'ai voulu mettre ces deux faits à profit pour obtenir une solution plus concentrée et qui, par conséquent, devait me fournir plus rapidement des cristaux d'oxalate d'acétamide, avec l'espérance que l'azotate, plus soluble, resterait dans les eaux mères.

J'ai dissous l'acide oxalique à 4 HO dans de l'eau acidulée avec de l'acide azotique. J'ai mis alors une quantité d'acétamide suffisante pour saturer l'acide nitrique ajouté et obtenir l'oxalate cherché, puis j'ai abandonné le tout à cristallisation. En deux jours, il s'est déposé, au lieu des cristaux courts et globuleux obtenus précédemment, de larges tables très minces.

A l'analyse ces tables m'ont donné des résultats tout-à-fait semblables à ceux que m'avaient fournis les cristaux d'un autre aspect obtenus dans des liqueurs plus pures.

C'est ce qu'établissent les chiffres suivants :

	I	II	III
Az H^3 0/0	7,19	7,14	7,01
C^4 H^2 O^8 0/0	75,28	75,27	75,12

(1) Strecker. — Loco citato.

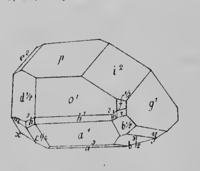
Propriétés. — Le bioxalate d'acétamide cristallise donc sous deux aspects qui semblent bien différents, mais que les déterminations de M. Wyrouboff ont ramenés à une même forme cristalline. L'oxalate bi-acide d'acétamide est incolore, inodore, de saveur très acide ; il rougit très fortement le tournesol ; il est soluble dans environ 10 fois son poids d'eau, et se dissout un peu moins dans l'alcool.

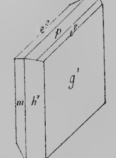
Chauffées, les paillettes, de même que les petits cristaux, fondent à 129°.

Voici la note qui m'a été remise pour ce corps par M. Wyrouboff :

« CRISTAUX TRICLINIQUES

« *Faces :* h^1 (100), g^1 (010), p (001), m (1$\bar{1}$0), t (110), ^3h (2$\bar{1}$0), h^3 (210),
« o^1 (101), a^1 ($\bar{1}$01), a^3 ($\bar{1}$03) e^2 (0$\bar{1}$2) i^2 (012) $f^{1/2}$ (111), $d^{1/2}$ (1$\bar{1}$1) $c^{1/2}$ (1$\bar{1}$1),
» $b^{3/2}$ (113), x (121) y (123).





$a : b : c = 0,8451 : 1 : 0,9607$
» hg^1 — 101°,23' ; α — 107°,47'
» pg^1 — 95°,8' ; β — 93°,34'
» ph^1 — 98°,25' γ — 97°,34'

	Angles	Calculés	Mesurés
» h^1g^1	(100.010)	101°,23'	101°,18'
» pg^1	(001.010)	—	95°, 8'
» ph^1	(001.100)	98°,25'	98°,28'

Angles		Calculés	Mesurés
» mh^1	(110.100)	98°,25'	98°,28'
» th^1	(110.100)	—	—
» $^3hh^1$	$(2\bar{1}0.100)$	153°,50'	153°,46'
» h^3h^1	(210.100)	159°,22'	159°,10'
» o^1p	(101.001)	—	*125°,50'
» o^1g^1	(101.010)	101°,14'	101°,22'
» a^3p	$(\bar{1}03.001)$	159°,54'	157°,40'
» a^1p	$(\bar{1}01.001)$	—	*125°,50'
» a^1g^1	(101.010)	—	*84°,20'
» $e\,p$	$(0\bar{1}2.001)$	153°, 4'	153°
» i^2p	(011.001)	155°, 2'	155°
» $b^{1/2}a^1$	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}.\bar{1}01)$	—	*147°,20'
» $b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}.001)$	114°,42'	—
» $b^{3/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}3.001)$	149°,10'	—
» $b^{3/2}g^1$	$(\bar{1}\bar{1}3.010)$	107°, 2,	107°,10'
» $c^{1/2}a^1$	$(\bar{1}11.101)$	143°,49'	143°,44'
» $c^{1/2}p$	$(\bar{1}11.001)$	124°,2'	—
» $d^{1/2}o^1$	$(1\bar{1}1.101)$	146°,36'	—
» $d^{1/2}f^{1/2}$	$(1\bar{1}1.111)$	119°	118°,56'
» $d^{1/2}p$	(111.001)	128°,32'	—
» $f_{1/2}o^1$	(111.101)	152°,24'	152°,18'
» $f_{1/2}p$	(111.001)	127°,30'	127°,40'
» $x\,p$	$(\bar{1}21.001)$	115°,57'	—
» $x\,h^1$	$(\bar{1}21.\bar{1}01)$	127°,17'	122°,20'
» $y\,p$	$(\bar{1}\bar{2}3.001)$	137°,29'	—
» $y\,b^{3/2}$	$(\bar{1}\bar{2}3.\bar{1}\bar{1}3)$	165°,1'	165°

» Clivage facile suivant a^1 $(\bar{1}01)$ et $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$.

» Les deux axes sont visibles à travers une lame de clivage » suivant $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$; leur plan fait avec l'arète $d^{1/2}$ g^1 $(1\bar{1}1, 0\bar{1}0)$ » un angle de 65°.

» La bissectrice aiguë négative est notablement inclinée » sur la normale à la face $d^{1/2}$.

» Biréfringence très forte.

» Dispersion faible avec $\rho < \nu$.

» Dispersion horizontale très nette.

» 2 E = 69° 20' ».

5. Oxalate acide d'acétamide

$C^4H^2O^8, C^4H^5AzO^2 = 149$

Préparation. — J'ai dit plus haut (page 18) qu'en dissolvant dans l'eau molécules égales d'acide oxalique et d'acétamide je n'ai obtenu, par évaporation de la liqueur, qu'une petite quantité de cristaux d'oxalate acide d'acétamide. J'ai fait remarquer qu'il ne tarde pas à se séparer de l'oxalate biacide.

J'ai pu cependant recueillir, au commencement des opérations, assez du premier sel pour faire une analyse (I). Celle-ci indique qu'il s'agit d'un oxalate acide.

J'ai repris alors la préparation de ce sel en mettant une quantité double d'amide. J'ai obtenu ainsi de bons résultats.

Analyse. — Les cristaux que j'ai recueillis m'ont fourni, à l'analyse, les chiffres suivants : (II, III, IV).

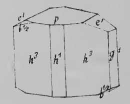
	Trouvé				Théorie
	I	II	III	IV	$C^4H^2O^8, C^4H^5AzO^2 = 149$
AzH^3 0/0	10.80	11,04	11,32	11,21	11,40
$C^4H^2O^8$ 0/0	61,01	60,76	60,59	60,60	60,40

Propriétés. — L'oxalate acide d'acétamide se présente en petits prismes brillants, incolores, inodores, acides au tournesol. Ils se dissolvent bien dans l'eau et dans l'alcool. Les constantes cristallographiques ont été déterminées par M. Wyrouboff. Voici ses résultats :

« Cristaux orthorhombiques

» Faces : h^3 (2$\bar{1}$0) g^1 (010) e^1 (011) p (001) $b^{1/2}$ (111)

» a : b : c = 0,9369 : 1 : 0,5600



» Angles.		Calculés.	Mesurés.
» h^3h^3	$(2\bar{1}0\ 210)$	129°,48'	—
» h^3g^1	(210.010)	—	*115°,6
» e^1e^1	$(0\bar{1}1.011)$	121°,30'	—
» e^1p	(011.001)	—	*150°,45
» e^1h^3	(011.210)	101°,58'	102°
» $b^{1/2}p$	(111.001)	140°,40'	140°,30'
» $b^{1/2}e^1$	$(1\bar{1}1.0\bar{1}1)$	152°,27'	152°,10'

» Clivage facile suivant p (001)

» Plan des axes optiques parallèle à h^1 (100).

» Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à p (001).

» Biréfringence assez forte.

» Dispersion très faible.

» $2E = 25°$ ».

6. — Tartrate acide d'acétamide

$C^8H^6O^{12}, C^4H^5AzO^2 = 209$

Préparation. — J'ai obtenu tout d'abord ce tartrate en mettant simplement en présence, en solution aqueuse, de l'acide tartrique et de l'acétamide à molécules égales.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'acide soit en léger excès sur l'amide.

Plus tard, pour les raisons indiquées (page 11), j'ai opéré en liqueur alcoolique. L'évaporation étant alors plus rapide, j'ai obtenu une plus grande quantité de produit.

Analyse. — Le tartrate acide d'acétamide répond à la formule $C^8H^6O^{12}C^4H^5AzO_2$, ainsi qu'il découle des résultats analytiques suivants :

	Trouvé			Théorie
	I.	II.	III.	$C^8H^6O^{12},C^4H^5AzO^2$
AzH^3 %.	8.13	8.17	8.07	8.13
Acide tartrique %. .	71.74	71.73	71.74	71.77

Propriétés. — Le tartrate acide d'acétamide cristallise en

tables incolores, inodores, extrêmement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, à réaction et à saveur nettement acides.

Lorsqu'on le chauffe doucement il entre en fusion à 130°5.

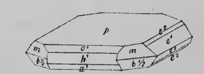
Chauffé plus fort, il se boursoufle et se décompose rapidement. Les alcalis le détruisent comme les autres sels d'amides en le dédoublant et décomposant l'acétamide.

Voici les mesures faites par M. Wyrouboff sur les cristaux de ce composé :

« CRISTAUX CLINORHOMBIQUES

» Faces : $p(001)$ $h^1(100)$ $m(110)$ $o^1(101)$

» $a^1(101$ $e^1(011)$ $e^2(012)$ $b^{1/2}(111)$



» a : b : c = 1,0125 : 1 : 1,3986

» γ = 89°20'

	Angles	Calculés	Mesurés
» ph^1	(001.100)	—	*90°,40'
» mm	$(1\bar{1}0.110)$	89°,14'	—
» pm	(001.110)	90°,28'	90°,28'
» po^1	(001.101)	—	*126°,22'
» po^1	$(001.\bar{1}01)$	125°,30'	125°,34'
» pe^1	(001.011)	—	125°,34'
» pe^2	(001.012)	145°,2'	144°,50'
» $b^{1/2}b^{1/2}$	$(\bar{1}\bar{1}1.\bar{1}11)$	101°	—
» $b^{1/2}\,p$	(111.001)	116°,37'	116°,42'

» Clivage parfait suivant p (001).

» Plan des axes optiques parallèle à g^1 (010).

» Bissectrice aiguë négative faisant avec l'axe vertical un » angle de 36° dans l'angle aigu γ.

» Biréfringence forte. Disperson très faible. 2 E = 70° 30'.

7. — Tartrate neutre d'acétamide.

$C^8H^6O^{12},2C^4H^5AzO^2 = 268$

Préparation. — En appliquant le même procédé qui m'a donné le tartrate acide, mais en prenant deux molécules d'amide pour une d'acide bibasique, j'ai obtenu le tartrate neutre.

De même que pour le précédent, j'ai cherché à préparer d'abord ce composé par cristallisation dans l'eau. Plus tard j'ai employé les liqueurs alcooliques. Ce fut cette fois l'alcool à 60° qui me fournit le plus abondamment des cristaux.

Analyse. — J'ai trouvé à l'analyse de ce sel les résultats que voici :

	Trouvé			Théorie
	I.	II.	III.	$C^8H^6O^{12}, 2C^4H^5AzO^2$
AzH^3 %.	12.53	12.59	12.57	12.68
$C^8H^6O^{12}$ %.	55.63	56.08	56.00	55.97

Propriétés. — Le tartrate neutre d'acétamide est en petits cristaux courts, très brillants, à petites facettes. Il est incolore, inodore, de saveur acidule et il rougit le tournesol. Très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, il se dissout à peine dans l'éther.

Lorsqu'on le chauffe, il brunit vers 190°, puis la décomposition s'accentue jusque vers 225°, température où le produit altéré entre en fusion en se caramélisant.

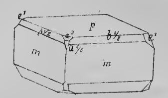
En dissolution dans l'eau pure, le tartrate neutre d'Acétamide dévie le plan de polarisation de la lumière : $\alpha_D = + 25°9$. — Si la solution contient 10% d'acétamide, le pouvoir rotatoire s'élève : $\alpha_D = + 26°66$. Avec 20% d'acétamide on a $\alpha_D = + 27°32$.

L'examen cristallographique des cristaux a fourni les données suivantes (M. Wyrouboff) :

« Tartrate neutre d'acétamide.

CRISTAUX ORTHORHOMBIQUES

« Faces : p (001), m (110), $b^{1/2}$ (111), a^{3} (103), $a^{6/5}$ (605)
» $a : b : c = 1,0248 : 1 : 1,4620$



Angles		Calculés	Mesurés
» mm	$(1\bar{1}0.110)$	»	*88° 36'
» $b^{1/2}b^{1/2}$	$(1\bar{1}1.111)$	100°	99°, 50'
» $b^{1/2}b^{1/2}$	$(\bar{1}11.111)$	102°,18	102°, 10'
» $b^{1/2}\,p$	(111.001)	»	*116°, 15'
» $a^{3}\,p$	(103 001)	154°.34'	154°, 46'
» $a^{6/5}\,p$	(605.001)	120°.17'	120°, 9'

» Contrairement à l'usage, on a placé l'angle aigu du » prisme en avant pour le comparer avec le tartrate acide » d'acétamide.

» Plan des axes optiques parallèle à h^{1} (100).

» Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à p (001).

» Biréfringence très forte.

» Dispersion très faible.

» 2 H = 85° 30'.

» La forme cristalline et les propriétés optiques de ce sel » sont identiques à celles des tartrates neutres d'oxamide et » d'urée ».

8. Picrate d'acétamide

$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},C^{4}H^{5}AzO^{2} = 288$

Préparation. — Le picrate d'acétamide se forme avec la plus grande facilité lorsque le phénol trinitré et l'acéta-

mide sont en présence en solution alcoolique. Après quelques jours d'évaporation, le cristallisoir se tapisse de petits prismes jaunes très brillants, très réfringents.

J'ai réussi également à préparer ce sel par un autre procédé tout différent, en profitant de ce que le point de fusion de l'acide picrique est peu élevé : l'acétamide se dissout rapidement dans l'acide picrique fondu au bain marie en donnant un liquide homogène. Par refroidissement de ce liquide, j'ai obtenu des cristaux semblables à ceux que m'avait fournis la méthode précédente, mais je n'ai pu les obtenir brillants ; à leur sortie de la liqueur mère, ce qui restait de celle-ci sur les cristaux s'est solidifié rapidement avant que j'ai eu le temps de l'essuyer, et a formé une petite croûte cristalline opaque.

Analyse. — Dans ce picrate j'ai dosé l'azote ammoniacal par la méthode de M. Schlœsing, et l'azote total à l'état gazeux :

	Trouvé						Calculé pour
	I	II	III	IV	V	VI	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2C^4H^5AzO^2$
AzH 3 %.	5.79	5.76	5.84	»	»	»	5.90
Az %....	»	»	»	19.60	19.52	19.56	19.44

Le corps étudié est donc bien le picrate formulé plus haut.

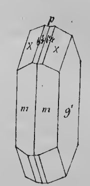
Propriétés. — Ce sel est assez soluble dans l'alcool. Il l'est un peu moins dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe avec précaution il entre en fusion à 117°,5. Si on le met en contact avec une flamme il brûle lentement en répandant beaucoup de fumée et en donnant une lumière rougeâtre.

Il se présente en petits prismes d'un jaune superbe, très brillants, inodores, ayant la saveur amère de l'acide picrique.

M. Wyrouboff a bien voulu étudier sa forme cristalline :

« PRISMES ORTHORHOMBIQUES

» Faces : m (110) p (001) g^1 (010) $b^{1/2}$ (111) x (121)



Angles		Calculés	Mesurés
» mm	($1\bar{1}0$.110)	128°,18'	—
» mg^1	(110.010)	—	*115°,52'
» $b^{1/2}b^{1/2}$	($1\bar{1}1$.111)	141°	—
» $b^{1/2}g^1$	(111.010)	—	*109°,30'
» $b^{1/2}p$	(111.001)	130°,5'	130°,24'
» xx	($1\bar{2}1$.121)	109°,24'	—
» xg^1	(121.010)	125°,18'	125°,20'
» xp	(121.001)	123°,53'	123°,58'

» Plan des axes optiques parallèles à h^1 (100).

» Bissectrice aiguë positive perpendiculaire à p (001).

» Biréfringence très forte.

» Dispersion notable avec $\rho < \nu$.

» 2 H = 99°.

II

Sel d'oxamide

1. Tartrate neutre d'oxamide

$C^8H^6O^{12}, 2C^4H^4Az^2O^4 = 326$

Préparation. — L'oxamide est extrêmement peu soluble dans l'eau, moins encore dans l'alcool.

M. Jungfleisch ayant mis en contact prolongé dans un flacon, en présence de l'eau, molécules égales d'acide tartrique et d'oxamide, la combinaison s'est effectuée dans l'espace de plusieurs mois et la dissolution est devenue complète.

La liqueur évaporée à l'air libre m'a donné le tartrate neutre d'oxamide.

Analyse. — Les cristaux que j'ai recueillis m'ont fourni à l'analyse les résultats ci-dessous :

	Trouvé			Calculé
	I	II	III	$C^8H^6O^{12}, 2\,C^4H^4Az^2O^4$
AzH^3 0/0	10,40	10.37	10.39	10.43
$C^4H^2O^8$ 0/0	55,16	55.24	55.18	55.20
$C^8H^6O^{12}$ 0/0	45,96	46,02	45,97	46.01

Propriétés. — Il semble donc que dans ce composé, l'oxamide, malgré ses deux équivalents d'azote, ne sature qu'une seule fonction acide.

Il faut en effet deux molécules de cet amide pour

former avec une molécule d'acide tartrique bisasique, un sel neutre comparable au tartrate neutre d'acétamide.

Les cristaux de tartrate neutre d'oxamide sont incolores, inodores, nettement acides au tournesol, solubles dans l'eau, un peu moins solubles dans l'alcool.

En dissolution dans l'eau pure, le tartrate neutre d'oxamide dévie le plan de polarisation.

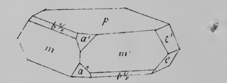
La déviation produite est de: $[\alpha]_D = +25°,82$.

Voici les résultats de l'étude optique que M. Wyrouboff a faite de ces cristaux :

« CRISTAUX ORTHORHOMBIQUES

» Faces : $p(001)$ $m(110)$ $b^{½}(111)$ $a^1(101)$ $e^1(011)$

a : b : c = 1,0257 : 1 : 1,4471.



	Angles	Calculés	Mesurés
» *mm*	(1$\bar{1}$0.110)	—	*88°,32'
» a^1a^1	($\bar{1}$01.101)	10°,49'	—
» pa^1	(001.101)	125°,21'	125°,20'
» $b^{½}b^{½}$	(1$\bar{1}$1.111)	100°,10'	—
» $b^{½}p$	(111.001)	—	*116°,20'
» e^1e^1	(0$\bar{1}$1.011)	69°,20'	—
» e^1p	(011.001)	124°,39'	124°,31'

« On prend, comme pour le tartrate neutre d'acétamide, » l'angle aigu du prisme en avant pour le comparer au » tartrate acide d'acétamide.

» L'octaèdre b ½ se trouve à l'état de tétraèdre sur tous les » cristaux que j'ai examinés.

» Le plan des axes optiques est parallèle à h^1 (100).

» La bissectrice aiguë négative est perpendiculaire à » *p*. (001).

» Biréfringence très forte.

» Dispersion très faible.

» 2 H = 85°, 16'. »

Les déterminations précédentes montrent que la forme du tartrate neutre d'oxamide est semblable à celle du tartrate neutre d'acétamide ; si l'on remarque en outre que les pouvoirs rotatoires de ces deux composés sont sensiblement les mêmes, on est conduit à reconnaître dans cet ensemble de faits une nouvelle justification de l'interprétation du pouvoir rotatoire donnée par M. Wyrouboff (1).

Pour ce savant, en effet, « la considération de la molécule » chimique est tout-à-fait insuffisante pour interpréter con- » venablement le pouvoir des corps moléculairement actifs ». Il trouve « beaucoup plus simple et beaucoup plus rationnel » de chercher cette interprétation dans les caractères propres » aux particules qui forment l'édifice cristallin », particules constituant « le dernier terme de la divisibilité physique » telle qu'on l'obtient par la fusion, la volatilisation, la dis » solution ».

» Rien ne nous empêche, dit-il, de supposer que ce qui » reste après la destruction complète du cristal par la solu- » tion, est composé de particules cristallines douées de pro- » priétés physiques sinon identiques, du moins de même » ordre que celles qui appartenaient au cristal détruit ».

Dans cette hypothèse, les corps qui, à l'état cristallisé, sont formés de particules cristallines semblables physiquement, c'est-à-dire les corps qui présentent le même « ellipsoïde

(1) G. Wyrouboff — Annales de Chimie et de Physique, 7e série, tome I, pages 5 et suiv. (Janvier 1894).

optique caractéristique », doivent présenter le même pouvoir rotatoire à l'état dissous.

Or les deux tartrates considérés, identiques cristallographiquement et optiquement, possèdent le même pouvoir rotatoire moléculaire :

Tartrate neutre d'acétamide : $[\alpha]_D = + 25°,90$
— — d'oxamide : $[\alpha]_D = + 25°,82$

Si ces pouvoirs dépendaient seulement de la quantité d'acide tartrique que les sels étudiés renferment respectivement :

Tartrate neutre d'acétamide : 55,97 de $C^8H^6O^{12}$ °/$_0$
— — d'oxamide : 46,01 —

ils devraient être proportionnels aux nombres précédents, et par suite très différents de ceux que fournit l'expérience.

Les faits dont il s'agit constituent donc un nouvel argument qui s'ajoute à ceux, déjà nombreux, que M. Wyrouboff a fait valoir à l'appui de son opinion.

Il y a plus encore. M. Wyrouboff a trouvé que le tartrate neutre d'urée est complètement isomorphe avec le tartrate neutre d'acétamide et par conséquent aussi avec le tartrate neutre d'oxamide. Or, ce tartrate d'urée contient 55,55 °/$_0$ d'acide tartrique, c'est-à-dire beaucoup plus que le tartrate d'oxamide; cependant son pouvoir rotatoire se rapproche singulièrement de celui de ce tartrate d'oxamide :

Tartrate neutre d'oxamide : $[\alpha]_D = + 25°,82$
— — d'urée : $[\alpha]_D = + 24°,624$

Ce second fait, comme le premier, est conforme à la théorie de M. Wyrouboff.

III

Sels d'acétanilide.

Après avoir obtenu les sels précédents avec un monamide et un diamide, j'ai essayé de préparer des sels d'un alcalamide, l'acétanilide.

A priori, il semble que les sels de cet alcalamide doivent se produire plus facilement que ceux que je viens de décrire.

Le phénylacétamide, en effet, s'hydrate beaucoup moins rapidement que l'acétamide, il peut fort bien se dissoudre dans l'eau bouillante sans se décomposer et il a, d'autre part, sur l'oxamide, l'avantage d'être soluble en assez forte proportion dans l'alcool.

Mais, de même que les amines ont une basicité beaucoup moins forte que l'ammoniaque, de même les alcalamides semblent s'unir avec moins d'énergie aux acides que les amides proprement dits.

Les sels qu'ils forment sont plus difficiles à obtenir purs parce qu'ils sont fortement dissociés par les liquides au sein desquels on opère.

Jusqu'ici je n'ai obtenu que deux sels à acide relativement énergique, le bromhydrate et le picrate, et aussi un sel double le chloroplatinate.

1. Bromhydrate basique d'acétanilide

$HBr, 2 C^{16} H^9 Az O^2 = 351$

Préparation. — On prépare ce sel en faisant passer dans une solution éthéro-alcoolique d'acétanilide, un courant lent d'acide bromhydrique gazeux et pur, en opérant comme pour le bromhydrate d'acétamide, et en prenant les précautions que j'ai indiquées (page 15), afin d'éviter l'élévation de la température du mélange et le dédoublement du phénylacétamide.

Propriétés. — A mesure que le sel se forme, il cristallise au sein de la liqueur dans laquelle il est peu soluble, et le tout ne tarde pas à se prendre en une masse de petits cristaux blancs aiguillés, inodores, acides, solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Celui-ci précipite la solution alcoolique.

Analyse. — J'ai dosé l'azote par combustion (méthode de Dumas et appareil Knopp-Wagner) ; le brome à l'état de bromure d'argent ; et comme contrôle j'ai déterminé directement, par l'acidimétrie, la quantité d'acide bromhydrique.

	Trouvé					Théorie pour
	I	II	III	IV	V	$HBr, 2 C^{16}H^9AzO^2$
Azote 0/0. . .	8.01	8.07	»	»	»	7.977
Br 0/0	22.54	22.94	22.60	»	»	22.79
H Br 0/0 . . .	»	»	»	23,075	23,028	23.07

2. Chloroplatinate d'acétanilide.

$PtCl^2, HCl, C^{16}H^9AzO^2 = 341.5$

Préparation. — Le chloroplatinate d'acétanilide se forme lorsqu'à une solution alcoolique de bichlorure de platine on ajoute de l'acétanilide et qu'on évapore à froid.

Propriétés. — Il se dépose des cristaux aiguillés jaune orangé foncé, peu solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool et à peu près insolubles dans l'éther qui les précipite de la solution alcoolique.

Analyse. — Voici les nombres qu'ils m'ont fournis à l'analyse :

	Trouvé				Théorie
	I.	II.	III.	IV.	$PtCl^2,HCl,C^{16}H^9AzO^2$
Azote °/₀. . .	4,12	4,119	»	»	4,099
Pt °/₀	»	»	28,5	28,63	21,98

L'azote a été mesuré à l'état de gaz et le platine pesé après calcination.

3. Picrate d'acétanilide.

$C^{12}H^3 (AzO^4)^3 O^2, C^{16}H^9AzO^2 = 364$

Préparation. — J'obtiens ce picrate cristallisé en dissolvant dans l'alcool fort des proportions équivalentes de phénol trinitré et d'acétanilide. Par évaporation spontanée il se dépose des prismes d'un jaune d'or rappelant les cristaux du picrate d'acétamide.

Analyse. — Ils contiennent les proportions suivantes d'azote, de carbone et d'hydrogène, qui ont été déterminées par combustion dans deux séries d'analyses :

	Trouvé						Théorie
	I	II	III	IV	V	VI	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,C^{16}H^9AzO^2$
Az °/₀.	15.51	15.42	15.46	»	»	»	15.385
C °/₀..	»	»	»	45.99	46.21	46.08	46.15
H °/₀..	»	»	»	3.42	3.33	3:37	3.297

Propriétés. — Le picrate d'acétanilide est en cristaux prismatiques jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé doucement il se décompose. Il brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse.

CONCLUSION

Deux sels d'acétamide avaient été obtenus en 1857 par M. Strecker. En 1885. MM. Noelting et Weingaertner ont préparé un sel d'acétanilide. Enfin, en 1886, M. André a décrit quelques chlorures doubles à base métallique obtenus avec l'acétamide.

Je viens de faire connaître onze nouveaux sels d'amides. Sept sont à base d'acétamide. Ce sont :

1. Le bromhydrate basique d'acétamide.		$HBr,2C^4H^5AzO_2$
2. Le chloroplatinate	—	$PtCl^2,HCl,C^4H^5AzO^2$
3. L'oxalate biacide	—	$C^4H^2O^8C^4H^5AzO^2C^4H^2O^8$
4. L'oxalate acide	—	$C^4H^2O^8C^4H^5AzO^2$
5. Le tartrate acide	—	$C^8H^6O^{12}C^4H^5AzO^2$
6. Le tartrate neutre	—	$C^8H^6O^{12}2C^4H^5AzO^2$
7. Le picrate	—	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2C^4H^5AzO^2$

Un autre résulte de l'union de l'oxamide avec un acide :

8. Le tartrate neutre d'oxamide. . . . . . $C^8H^6O^{12}\ 2\ C^4H^4Az^2O^4$

Les trois derniers sont des sels d'acétanilide :

9. Le bromhydrate basique d'acétanilide .	$HBr, 2C^{16}H^9AzO^2$
10. Le chloroplatinate d'acétanilide . . .	$PtCl^2, HCl, C^{16}H^9AzO^2$
11. Le picrate d'acétanilide	$C^{12}H^3\ (AzO^4)^3O^2,C^{16}H^9AzO^2$

De plus, j'en ai entrevu un autre : l'iodhydrate d'acétamide, mais je n'ai pu jusqu'ici en isoler purement une quantité suffisante pour en faire l'analyse.

Parmi ces nouveaux composés que je viens d'étudier,

les uns proviennent de l'union d'un monamide et d'un diamide avec des acides minéraux ou avec des acides organiques ; d'autres, de l'union d'un alcalamide avec des acides analogues, et deux d'entre eux sont des sels doubles contenant un amide et un métal, le platine.

Tous ces sels résultent. comme ceux que forment l'ammoniaque et les amines, de la fixation directe de l'amide sur l'acide sans élimination d'eau.

Ils sont assez stables, bien cristallisés, anhydres. Presque tous se dissolvent bien dans l'eau. Ils sont également solubles dans l'alcool mais insolubles ou très peu solubles dans l'éther. Ils sont tous décomposés par les alcalis, surtout à chaud, et l'amide est alors détruit. Ceux dont l'acide n'est pas coloré sont eux-mêmes incolores. Tous enfin, même les sels basiques, présentent une réaction acide au tournesol et à la phtaléine du phénol.

Je les ai décrits et analysés, j'en ai déterminé le point de fusion et, pour quelques-uns, le pouvoir rotatoire.

Enfin M. Wyrouboff a fixé pour un certain nombre d'entre eux les caractéristiques cristallographiques ; il en a étudié les propriétés optiques, et a montré que celles-ci sont les mêmes pour les tartrates neutres d'acétamide, d'oxamide et d'urée. Il en a conclu que ces sels doivent posséder le même pouvoir rotatoire, bien que la proportion d'acide tartrique diffère pour chacun d'eux.

Les mesures directes sont venues confirmer ces prévisions.

En résumé, les résultats que j'ai obtenus dans ces recherches tendent à généraliser ce fait que les amides et les alcalamides, bien que neutres aux réactifs colorés, jouissent encore de propriétés basiques manifestes.

Celles-ci sont plus faibles que celles des amines, mais elles sont encore assez marquées cependant pour permettre d'obtenir, avec les acides, des composés stables, nettement cristallisés et parfaitement définis : L'union d'un reste d'acide avec une molécule ammoniacale pour former un amide n'a donc pas eu pour effet de saturer complètement cette molécule basique.

Vu, bon à imprimer:
Le President de la Thèse,
E. JUNGFLEISCH.

Vu *Le Directeur de l'Ecole,*
G PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris
GRÉARD.

BIBLIOGRAPHIE

André. — Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. 102-115.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Tome CIII, p. 321 (sept. 1857).

Annales de Chimie et de Physique. 3e série, tome LII, p. 56 (année 1858); et 7e série, tome I. p. 5 (janvier 1894).

Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, 10-1895, et 18-1340.

Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. 102-115.

Franchimont.— Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1883, 2, p. 340.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1886, p. 1303.

Journal de Pharmacie et de Chimie. 15 février 1893, p. 189.

Klein und Pinner. — V. Berichte. 10. 1896.

Nolting und Weingartner. — Voy. Berichte. 18. 1340.

Léger. — Journal de Pharmacie et de Chimie. 15 février 1893, p. 189.

Pinner und Klein. — Voy. Berichte. 10. 1896.

Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. 1883, 2e v., p. 340.

Weingartner und Nolting. — Voy. Berichte. 18. 1340.

Wyrouboff. — Annales de Chimie et de Physique. 7e série, tome I, pages 5 et suivantes.

Lille. — Typ. & Lith. Le Bigot frères, Rue Nationale, 68.